

⑤1

Int. Cl. 2:

**C 25 C 1/12**

①9 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

B 01 D 21/01

C 01 G 1/10

**DEUTSCHES PATENTAMT**



**DT 26 46 857 B 1**

①1

## **Auslegeschrift 26 46 857**

②1

Aktenzeichen:

P 26 46 857.5-24

②2

Anmeldetag:

16. 10. 76

④3

Offenlegungstag:

—

④4

Bekanntmachungstag: 17. 11. 77

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1 —

⑤4

Bezeichnung:

Verfahren zur Entfernung von Chloridionen aus sulfatischen Lösungen  
insbesondere für die Kupfer- bzw. Zinkgewinnungselektrolyse

⑦1

Anmelder:

Duisburger Kupferhütte, 4100 Duisburg

⑦2

Erfinder:

Piret, Norbert L., Dipl.-Ing.; Höpper, Meinolf; Scheer, Helmut;  
4100 Duisburg

⑤6

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:  
Nichts ermittelt

**ORIGINAL INSPECTED**

④ 11. 77 709 546/526

## Patentansprüche:

1. Verfahren zur Entfernung von Chloridionen aus sulfatischen kupfer- und/oder zinkhaltigen Lösungen, insbesondere von solchen für die Gewinnungselektrolyse, bis auf mindestens 60 mg/l, durch Behandlung mit Kupfer(I)-Oxidul oder mit sonstigen bei  $\text{pH} \leq 3$  in Sulfatlösungen löslichen Kupfer(I)-Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man der Lösung mindestens das 2fache der stöchiometrischen Menge der Kupfer(I)-Verbindung für die Bildung von Kupfer(I)-Chlorid zugibt, wobei man die Temperatur der Lösung zwischen deren Kristallisationstemperatur und  $50^\circ\text{C}$  und den  $\text{pH}$ -Wert mittels Schwefelsäure unterhalb von 3,0 hält.

2. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den  $\text{pH}$ -Wert mittels Schwefelsäure unter 1,5 einstellt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man der Lösung das 2,5- bis 3fache der stöchiometrischen Menge der Kupfer(I)-Verbindungen für die Bildung von Kupfer(I)-Chlorid zugibt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Temperatur der Lösung unter  $40^\circ\text{C}$  hält.

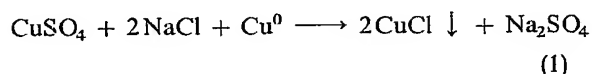
Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Chloridionen aus sulfatischen kupfer- und/oder zinkhaltigen Lösungen, insbesondere von solchen für die sogenannte Gewinnungselektrolyse.

Es ist bekannt, daß eine hohe Chlorid-Konzentration im Elektrolyten den Elektrolysevorgang nachteilig beeinflusst. Chloridionen beschleunigen die Korrosion der herkömmlichen, legierten Bleianoden, wodurch der Pb-Pegel der Kathoden steigen kann, korrodieren die bei der Starterblechherstellung benutzten Unterlagen aus nichtrostendem Stahl, wodurch eine zu starke Haftung zwischen Starterblech und Unterlage auftritt, und werden bei zu hoher Konzentration, z. B. bei 200 mg/l, in den Kathoden bzw. Starterblechen als Kupfer(I)-Chlorid in verstärktem Maße eingebaut, was bei den Starterblechen zu unerwünschter Brüchigkeit führt. Aus diesem Grunde ist eine sehr niedrige Chlorid-Konzentration im Elektrolyten sehr wünschenswert. Als akzeptable Chloridkonzentration gilt ein Wert 60 g/l.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Entfernung von Chloridionen aus den genannten sulfatischen Kupfer- und/oder zinkhaltigen Lösungen, insbesondere solchen für die Gewinnungselektrolyse, und zwar bis auf mindestens 60 mg/l.

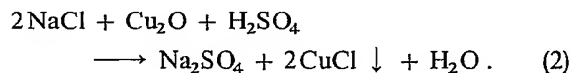
Die Chloridentfernung aus Kupfersulfatelektrolyten mittels Zementkupfer ist aus der Praxis bekannt und wird ausführlich in der »Transactions of AIME«, Vol. 106, 1933, S. 559—608, beschrieben. In der in dieser Arbeit beschriebenen Anlage fällt als Ergebnis eine Kupfersulfatlauge mit etwa 35—40 g/l Cu und 500 mg/l Chlorid an, wobei zur Chloridentfernung zur Betriebslösung bei einer Temperatur von etwa  $20^\circ\text{C}$  Zementkupfer mit dem geeigneten Feinheitsgrad zugegeben wird, und zwar in einer Menge, die mehr als dem 10fachen der

Stöchiometrie zur Bildung von Kupfer(I)-Chlorid entspricht, gemäß der Reaktion



entspricht. Das Kupfer(I)-Chlorid-Fällprodukt enthielt nur 7% Chlorid. Im Schwachelektrolyten aus der nachgeschalteten Kupfergewinnungselektrolyse befanden sich noch 120—180 mg/l Chlorid (Tabelle 4, S. 578), was trotz der niedrigen Temperatur während der Chloridfällung, trotz des Zementkupferüberschusses und trotz der Feinheit des angewandten Zementkupfers auf eine sehr unvollständige Chloridentfernung hinweist. Der Chloridgehalt im Kathodenkupfer lag mit 50 ppm dementsprechend hoch.

In der DT-PS 10 68 668 wird ein Verfahren zur Entfernung von Chloridionen aus solche enthaltenden Lösungen beschrieben, und zwar durch Ausfällung als unlösliche Chloridverbindung unter Zugabe von Kupfer(I)-Oxid in Gegenwart von Sauerstoffsäuren. Die dabei zugegebene Menge des Kupfer(I)-Oxids betrug etwa die stöchiometrische Menge entsprechend der Reaktion:



Die unter den in der DT-PS 10 68 668 beschriebenen Bedingungen entchlorten Lösungen enthielten noch immer beträchtliche Mengen Chlorid, und zwar, wie aus den Beispielen zu ersehen ist, in einer Menge von 100—300 mg/l, was insbesondere für eine Gewinnungselektrolyse eine zu hohe Chloridkonzentration darstellt.

Es wurde nun gefunden, daß man die Chloridkonzentration in den sulfatischen kupfer- und/oder zinkhaltigen Lösungen, insbesondere solchen für die Gewinnungselektrolyse, bis auf mindestens 60 mg/l herabsetzen kann, wenn man mindestens das 2fache, vorzugsweise das 2,5- bis 3fache der stöchiometrischen Menge an Kupfer(I)-Oxid zur Bildung von Kupfer(I)-Chlorid gemäß Reaktion (2) zugibt, wobei man die Temperatur der Lösung zwischen deren Kristallisationstemperatur und  $50^\circ\text{C}$ , vorzugsweise unter  $40^\circ\text{C}$ , und den  $\text{pH}$ -Wert mittels Schwefelsäure unterhalb von 3,0, vorzugsweise unter 2,5 hält. Die benötigte Reaktionszeit für die Chloridfällung ist sehr kurz; es genügen schon etwa 2 bis 4 Minuten. Überraschenderweise wurde dabei gefunden, daß die Chloridfällung bei niedrigem  $\text{pH}$ -Wert wirksamer ist als bei höherem. Auf Grund der bekannten Temperaturabhängigkeit der Kupfer(I)-Chlorid-Löslichkeit in sulfatischen Lösungen wird die Reaktionstemperatur zwischen der Kristallisationstemperatur und  $50^\circ\text{C}$ , vorzugsweise unter  $40^\circ\text{C}$ , gehalten. Es kann zweckmäßig sein, den  $\text{pH}$ -Wert der Lösung unter 1,5 einzustellen.

An Stelle des Kupfer(I)-Oxids können zur Chloridentfernung selbstverständlich auch andere Kupfer(I)-Verbindungen, die in Sulfatlösungen bei  $\text{pH} \leq 3$  löslich sind, benutzt werden. Das folgende Beispiel soll zur Erläuterung des erfindungsgemäßen Verfahrens dienen, ohne es hierauf zu beschränken.

## Beispiel

Eine Kupfersulfatlösung mit etwa 80 g/l Cu und 1 g/l Chlorid, die bei  $40^\circ\text{C}$  einen  $\text{pH}$ -Wert von 3,2 hat, wurde

zwecks Chloridentfernung mit technischem Kupfer(I)-Oxid mit 60% Cu behandelt.

In einer ersten Versuchsreihe wurde das Kupfer(I)-Oxid im feuchten Zustand (30% H<sub>2</sub>O) der Kupfersulfatlösung zugesetzt. In einer zweiten Versuchsreihe wurde das Kupfer(I)-Oxid zunächst in einem stark sauren Elektrolyten mit etwa 25 g/l Cu und 80 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 40°C im Verhältnis von 117 g Kupfer(I)-Oxid (tr.) / l Elektrolyt angerührt und die saure Suspension des disproportionierten Kupfer(I)-Oxids der Kupfersulfatlösung zugegeben. Die zugegebene Menge Kupfer(I)-Oxid, sei es im feuchten Zustand oder als saure Suspension, entsprach der 1,5- 2,0- bzw. 3,0fachen Stöchiometrie, bezogen auf die Reaktion (2). Die Chloridfällung erfolgte unter Rühren bei konstanten pH-Werten von 1,0; 1,5; 2,0 und 2,5 unter Zugabe eines zwecks Einhaltung des konstant zu haltenden pH-Wertes erforderlichen Volumens einer 50%igen Schwefelsäure. Während der Reaktionszeit wurde eine Tempera-

tur von 40°C eingehalten. Nach Reaktionszeiten von 2 Minuten, 4 Minuten und 10 Minuten wurden der Suspension Proben entnommen, deren Lösungen nach Filtration auf Chlorid analysiert wurden. Die Ergebnisse zeigt die Tabelle. Aus der Tabelle geht hervor, daß

- a) die Zugabe der 1,5fachen Stöchiometrie für die Chloridfällung nach Reaktion (2) unzureichend ist,
- b) eine Zugabe von mindestens der 2fachen Stöchiometrie erforderlich ist,
- c) die Chloridfällung bei niedrigerem pH-Wert besser als bei höherem ist,
- d) die Anwendung von feuchtem Kupfer(I)-Oxid zwecks Chloridentfernung geeigneter ist als die Anwendung einer sauren Suspension des disproportionierten Kupfer(I)-Oxids, besonders im pH-Bereich von 1,5 bis 2,5,
- e) eine Reaktionszeit von 2 bis 4 Minuten ausreicht, um die erforderliche niedrige Chlorid-Konzentration zu erreichen.

Tabelle

Art der Zugabe		pH = 1,0		pH = 1,5		pH = 2,0		pH = 2,5	
		Cu(I)-Oxid (feucht)	Saure Susp. d. dispro- portion. Cu(I)- Oxids	Cu(I)-Oxid (feucht)	Saure Susp. d. dispro- portion. Cu(I)- Oxids	Cu(I)-Oxid (feucht)	Saure Susp. d. dispro- portion. Cu(I)- Oxids	Cu(I)-Oxid (feucht)	Saure Susp. d. dispro- portion. Cu(I)- Oxids
Zeit Min.	Stöch. %	Cl <sup>-</sup> , mg/l	Cl <sup>-</sup> , mg/l	Cl <sup>-</sup> , mg/l	Cl <sup>-</sup> , mg/l	Cl <sup>-</sup> , mg/l	Cl <sup>-</sup> , mg/l	Cl <sup>-</sup> , mg/l	Cl <sup>-</sup> , mg/l
2	150	—	—	220	500	—	—	—	—
	200	42	39	49	61	50	68	56	73
	300	40	—	55	52	54	65	53	64
4	150	—	—	210	480	—	—	—	—
	200	43	40	51	61	51	69	56	71
	300	40	48	54	57	53	64	53	65
10	150	—	—	180	440	—	—	—	—
	200	45	41	54	61	52	70	56	68
	300	39	48	53	59	52	63	52	65